

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-019544

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

C04B 35/495
C01G 1/00

(21)Application number : 11-189838

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 05.07.1999

(72)Inventor : FUNAHASHI RYOJI
MATSUBARA ICHIRO
SODEOKA MASARU(54) THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL AND PRODUCTION OF COMPOSITE OXIDE
SINTERED BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a suitable thermoelectric conversion material having sufficiently high thermoelectric conversion efficiency, having small toxicity and further having a high content of constituent elements, and further to provide a method for producing a composite oxide sintered body.

SOLUTION: This thermoelectric conversion material comprises a composite oxide sintered body having a composition represented by the formulas $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_w$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_w$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Co}_2\text{O}_w$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_w$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Co}_2\text{O}_w$, $\text{Bi}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Co}_2\text{O}_w$, $\text{Bi}_2-y\text{Pb}_y\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_w$, $\text{Bi}_2-y\text{Pb}_y\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_w$, $\text{Bi}_2-y\text{Pb}_y\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_w$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-z}\text{La}_z\text{Co}_2\text{O}_w$, and $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-z}\text{La}_z\text{Co}_2\text{O}_w$ ($0.0 \leq x \leq 2.0$; $0.0 \leq y \leq 0.5$; $0.0 \leq z \leq 0.5$), a laminar crystal structure and $\geq 1.0 \times 10^4$ S/m electroconductivity, as an active ingredient. The production method of the composite oxide sintered body is also provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3089301

[Date of registration] 21.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11)特許番号

特許第3089301号
(P3089301)

(45)発行日 平成12年9月18日(2000.9.18)

(24)登録日 平成12年7月21日(2000.7.21)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 4 B 35/495

C 0 4 B 35/00

J

35/645

H 0 1 L 35/18

H 0 1 L 35/18

C 0 4 B 35/64

N

請求項の数2(全 12 頁)

(21)出願番号

特願平11-189838

(22)出願日

平成11年7月5日(1999.7.5)

審査請求日

平成11年7月5日(1999.7.5)

(73)特許権者 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 舟橋 良次

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業

技術院大阪工業技術研究所内

(72)発明者 松原 一郎

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業

技術院大阪工業技術研究所内

(72)発明者 袖岡 賢

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業

技術院大阪工業技術研究所内

(74)指定代理人 220000323

工業技術院大阪工業技術研究所長

審査官 三崎 仁

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱電変換材料及び複合酸化物焼結体の製造方法

1

2

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式

$Bi_2Sr_{2-x}Ca_xCo_2O_w$

(1)、

一般式

$Bi_2Sr_{2-x}Ba_xCo_2O_w$

(2)、

一般式

$Bi_2Sr_{2-x}Pb_xCo_2O_w$

(3)、

一般式

$Bi_2Ca_{2-x}Ba_xCo_2O_w$

(4)、

一般式

$Bi_2Ca_{2-x}Pb_xCo_2O_w$

(5)、

一般式

$Bi_2Ba_{2-x}Pb_xCo_2O_w$

(6)、

一般式

$Bi_{2-y}Pb_ySr_2Co_2O_w$

(7)、

一般式

$Bi_{2-y}Pb_yCa_2Co_2O_w$

(8)、

一般式

$Bi_{2-y}Pb_yBa_2Co_2O_w$

(9)、

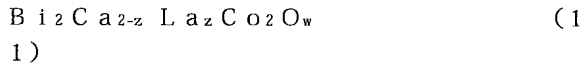
一般式

$Bi_2Sr_{2-z}La_zCo_2O_w$

(1

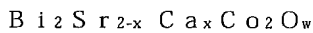
0) 又は

一般式



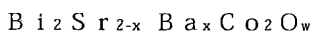
(各式中、 $0.0 \leq x \leq 2.0$ 、 $0.0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.0 < z \leq 0.5$ 、を示す。)で表される組成を有し、層状の結晶構造を有し、且つ $1.0 \times 10^4 \text{ S/m}$ 以上の電気伝導度を有する複合酸化物焼結体を有効成分とすることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項2】一般式



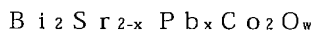
(1)、

一般式



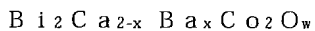
(2)、

一般式



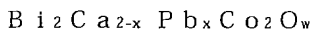
(3)、

一般式



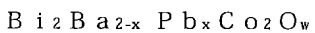
(4)、

一般式



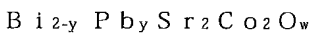
(5)、

一般式



(6)、

一般式



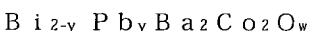
(7)、

一般式



(8)、

一般式



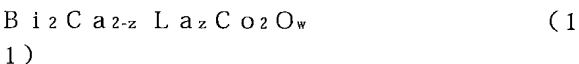
(9)、

一般式



0) 又は

一般式



(各式中、 $0.0 \leq x \leq 2.0$ 、 $0.0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.0 < z \leq 0.5$ 、を示す。)で表される組成となるように、Bi供給源、Sr供給源、Ca供給源、Co供給源、Ba供給源、Pb供給源及びLa供給源から選ばれる3種又は4種を混合した粉末を酸化雰囲気中で焼成して得られた仮焼粉末を、加圧成形し、次いで一軸方向の加圧下に、酸化雰囲気中で加熱して部分溶融後、徐冷させて再結晶化することにより、焼成することを特徴と

する複合酸化物焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な熱電変換材料及び複合酸化物焼結体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】我が国では、一次供給エネルギーからの有効なエネルギーの得率は30%程度しかなく、約70%ものエネルギーを最終的には熱として大気中に廃棄している。また、工場、ごみ焼却場等における燃焼により生ずる熱も他のエネルギーに変換されることなく大気中に廃棄されている。このように我々人類は非常に多くの熱エネルギーを無駄に廃棄しており、化石エネルギーの燃焼等の行為から僅かなエネルギーしか獲得していない。

【0003】エネルギーの得率を向上させるためには、大気中に廃棄されている熱エネルギーを利用できるようになれば良い。そのためには熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する熱電変換は有効な手段である。この熱電変換とはゼーベック効果を利用したものである。即ち、熱電変換材料の両端で温度差をつけることで電位差を生じさせ、発電を行うエネルギー変換法である。この熱電発電では熱電変換材料の一端を廃熱により生じた高温部に、もう一端を大気中(室温)に配置しそれぞれの両端に導線を接続するだけで電気が得られ、一般の発電に必要なモーターやタービン等の可動装置は全く必要ない。そのためコストも安く、更に燃焼等によるガスの排出も無く、熱電変換材料が劣化するまで継続的に発電を行うことができる。

【0004】上述の如く、熱電発電は今後心配されるエネルギー問題の解決の一端を担うと期待されている。熱電発電を実現するためには高い熱電変換効率と熱及び化学的耐久性の高い熱電変換材料が必要となる。

【0005】現在、熱電変換材料として高い変換効率を有する物質としては、金属間化合物が知られており、その中でも変換効率が最も高い材料は Bi_2Te_3 である。しかし、 Bi_2Te_3 の熱電変換効率は高々10%程度に過ぎず、又200℃以下の温度でしか利用できず、Teの毒性や稀少元素であることを考慮すると実用材としての応用には限界がある。そのため、毒性が少なく構成元素の存在量も高い、更には熱及び化学的耐久性に優れた高い熱電変換効率を有する材料の開発が期待されている。耐久性に優れた材料として酸化物材料が考えられるが、酸化物材料の熱電変換効率は Bi_2Te_3 と比較して一桁低いのが現状であった。

【0006】本発明者は、上記現状に鑑みて、高い熱電変換効率を有する酸化物材料の研究開発を行っており、先に、層状構造を有する $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ 及び $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_6$ の固相焼結体が酸化物材料としては高い熱電変換効率を有することを発表した(1999年3月2

8日(社)応用物理学会発行、第46回応用物理学関係連合講演会講演予稿集第223頁)。しかし、これらの焼結体の熱電変換効率は、既存の金属間化合物材料に比して依然低い値であり、更に変換効率の高い酸化物の開発が必要であった。

【0007】

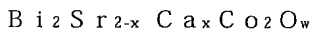
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、十分に高い熱電変換効率を有し、しかも毒性が少なく構成元素の存在量が高い、新規且つ好適な熱電変換材料を提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、上記熱電変換材料の有効成分である複合酸化物焼結体の製造方法を提供することにある。

【0009】

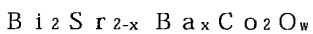
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく、鋭意検討し、先に発表した複合酸化物焼結体は、電気伝導度が低いことに起因して熱電変換効率が不十分となると推定して、更に研究を重ねた結果、特定の組成と層状構造とを有し、しかも特定値以上の高い電気伝導度を有する複合酸化物焼結体が十分に高い熱電変換効率を有すること、かかる焼結体は原料粉末の仮焼、成形後、一軸方向の加圧下に熔融焼結する特定の製造方法により得られること等を見出し、これに基づき本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、一般式



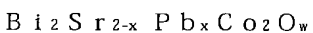
(1)、

一般式



(2)、

一般式



(3)、

一般式



(4)、

一般式



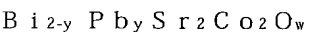
(5)、

一般式



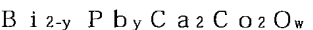
(6)、

一般式



(7)、

一般式



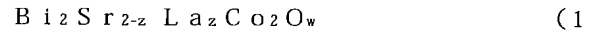
(8)、

一般式



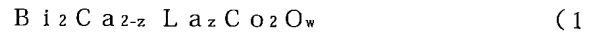
(9)、

一般式



0)又は

一般式



1)

(各式中、 $0.0 \leq x \leq 2.0$ 、 $0.0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.0 < z \leq 0.5$ 、を示す。)で表される組成を有し、層状の結晶構造を有し、且つ $1.0 \times 10^4 \text{ S/m}$ 以上の電気伝導度を有する複合酸化物焼結体を有効成分とすることを特徴とする熱電変換材料に係る。

【0011】また、本発明は、上記一般式(1)～(11)のいずれかで表される組成となるように、Bi供給源、Sr供給源、Ca供給源、Co供給源、Ba供給源、Pb供給源及びLa供給源から選ばれる3種又は4種を混合した粉末を酸化雰囲気中で焼成して得られた仮焼粉末を、加圧成形し、一軸方向の加圧下に、酸化雰囲気中で加熱して部分熔融後、徐冷させて再結晶化することにより、焼成することを特徴とする上記複合酸化物焼結体の製造方法にも係る。

【0012】

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の新規熱電変換材料の有効成分である複合酸化物焼結体は、(i)前記の一般式

(1)～(11)のいずれかで表される特定の組成を有すること、(ii)層状の結晶構造を有すること、及び(ii) $1.0 \times 10^4 \text{ S/m}$ 以上という高い電気伝導度を有すること、により特徴付けられる。

【0014】上記電気伝導度が $1.0 \times 10^4 \text{ S/m}$ 未満になると熱電変換効率が低下する傾向にあるので好ましくない。電気伝導度は、 $1.5 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ S/m}$ 程度の範囲であるのが、好適である。

【0015】かかる本発明複合酸化物焼結体は、後記する通り、ゼーベック係数(S)、電気伝導度(σ)及びレーザーフラッシュ法で測定した熱伝導率(κ)から、式 $Z = S^2 \sigma / \kappa$

により算出される性能指数Zに温度(T)を乗じた値ZTにより表される熱電変換効率が、例えば、700℃において0.19以上という極めて高い値を示し、従って熱電変換材料として極めて好適である。このZT値は、一般に熱電変換材料の変換効率を評価するために用いられている指標である。

【0016】本発明の複合酸化物焼結体は、前記の溶融焼結法に基づく本発明製造方法により、好適に調製することができる。

【0017】即ち、本発明複合酸化物焼結体は、前記の一般式(1)～(11)のいずれかで表される組成となるように、Bi供給源、Sr供給源、Ca供給源、Co供給源、Ba供給源、Pb供給源及びLa供給源から選

ばれる3種又は4種を混合した粉末を空気中等の酸化雰囲気中で焼成して仮焼粉末を得、これを加圧成形し、次いで該成形物を一軸方向の加圧下に、空気中等の酸化雰囲気中で加熱して部分熔融後、徐冷させて再結晶化して、焼成する方法により、好適に調製することができる。ここで、「酸化雰囲気」とは、酸素が存在する雰囲気を意味する。

【0018】原料物質としては、Bi供給源、Sr供給源、Ca供給源、Co供給源、Ba供給源、Pb供給源及びLa供給源から、目的複合酸化物の組成に応じて選ばれる3種又は4種からなる混合粉末を用いる。

【0019】Bi供給源としては、焼成によりBi酸化物を形成し得るものであれば、特に限定されず、Bi金属単体、Biを含む各種の化合物を使用できる。該化合物としては、酸化ビスマス(Bi_2O_3 、 Bi_2O_5)、硝酸ビスマス($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)、塩化ビスマス(BiCl_3)、水酸化ビスマス($\text{Bi}(\text{OH})_3$)、トリプロボキシビスマス($\text{Bi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)等を例示できる。

【0020】Sr供給源としては、焼成によりSr酸化物を形成し得るものであれば、特に限定されず、Sr金属単体、Srを含む各種の化合物を使用できる。該化合物としては、酸化ストロンチウム(SrO)、塩化ストロンチウム(SrCl_2)、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、硝酸ストロンチウム($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、水酸化ストロンチウム($\text{Sr}(\text{OH})_2$)、ジメトキシストロンチウム($\text{Sr}(\text{OCH}_3)_2$)、ジエトキシストロンチウム($\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、ジプロボキシストロンチウム($\text{Sr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$)等を例示できる。

【0021】Ca供給源としては、焼成によりCa酸化物を形成し得るものであれば、特に限定されず、Ca金属単体、Caを含む各種の化合物を使用できる。該化合物としては、酸化カルシウム(CaO)、塩化カルシウム(CaCl_2)、炭酸カルシウム(CaCO_3)、硝酸カルシウム($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)、水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、ジメトキシカルシウム($\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$)、ジエトキシカルシウム($\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、ジプロボキシカルシウム($\text{Ca}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$)等を例示できる。

【0022】Co供給源としては、焼成によりCo酸化物を形成し得るものであれば、特に限定されず、Co金属単体、Coを含む各種の化合物を使用できる。該化合物としては、酸化コバルト(CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4)、塩化コバルト(CoCl_2)、炭酸コバルト(CoCO_3)、硝酸コバルト($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)、水酸化コバルト($\text{Co}(\text{OH})_2$)、ジプロボキシコバルト($\text{Co}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$)等を例示できる。

【0023】Ba供給源としては、焼成によりBa酸化物を形成し得るものであれば、特に限定されず、Ba金属単体、Baを含む各種の化合物を使用できる。該化合物としては、酸化バリウム(BaO 、 BaO_2)、塩化

バリウム(BaCl_2)、炭酸バリウム(BaCO_3)、硝酸バリウム($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)、水酸化バリウム($\text{Ba}(\text{OH})_2$)、ジメトキシバリウム($\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$)、ジエトキシバリウム($\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、ジプロボキシバリウム($\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$)等を例示できる。

【0024】Pb供給源としては、焼成によりPb酸化物を形成し得るものであれば、特に限定されず、Pb金属単体、Pbを含む各種の化合物を使用できる。該化合物としては、酸化鉛(PbO 、 Pb_3O_4 、 PbO_2)、塩化鉛(PbCl_2)、炭酸鉛(PbCO_3)、硝酸鉛($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)、水酸化鉛($\text{Pb}(\text{OH})_2$)、ジプロボキシ鉛($\text{Pb}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$)等を例示できる。

【0025】また、La供給源としては、焼成によりLa酸化物を形成し得るものであれば、特に限定されず、La金属単体、Laを含む各種の化合物を使用できる。該化合物としては、酸化ランタン(La_2O_3)、塩化ランタン(LaCl_3)、炭酸ランタン($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$)、硝酸ランタン($\text{La}(\text{NO}_3)_3$)、水酸化ランタン($\text{La}(\text{OH})_3$)、トリメトキシランタン($\text{La}(\text{OCH}_3)_3$)、トリエトキシランタン($\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)、トリプロボキシランタン($\text{La}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)等を例示できる。

【0026】更に、原料物質としては、Sr、Ca、Co、Ba、Pb及びLaのいずれか二種以上の金属を含む化合物を、供給源として使用してもよい。

【0027】上記のSr供給源、Ca供給源、Co供給源、Ba供給源、Pb供給源及びLa供給源の3種又は4種の混合割合は、目的複合酸化物の組成に応じて適宜決定され、これらを常法により混合する。

【0028】この原料混合粉末を、空気中等の酸化雰囲気中で、通常、500～900℃程度の温度で5～24時間程度焼成し、必要に応じて粉碎して得られた仮焼原料粉末を、500～3000kg/cm²程度の圧力で加圧成形する。成形する場合の形状は、特に限定されず、例えば、板状、立方体状、直方体状、球状、棒状、これらを組み合わせた形状等の任意の形状とすることができる。

【0029】次いで、得られた成形物を、一軸方向の加圧下に、空気中等の酸化雰囲気中で加熱して部分熔融後、徐冷させて再結晶化することにより、焼成して、目的の複合酸化物焼結体を好適に調製することができる。

【0030】上記の焼成における部分熔融は、例えば、880～940℃程度の温度で、1分～3時間程度の時間、行うのが、適当である。部分熔融後は、例えば、800～850℃程度まで炉内温度を1～10℃/hr程度の冷却速度で下げて再結晶化を行い、更に800～850℃程度で0～72時間程度熱処理を行って再結晶化を促進せしめても良い。

【0031】上記の焼成における部分熔融及び再結晶化の一連の熱処理は、一軸方向の加圧下に、行われること

10

20

30

40

50

が必要である。加圧する圧力は、特に限定されない。例えば、 0.18 kg/cm^2 程度でも良いし、 150 kg/cm^2 程度であっても良い。

【0032】この部分熔融及び再結晶化の一連の熱処理や一軸方向の加圧の圧力を、適宜変動させることにより、電気伝導度(σ)や熱電変換効率(ZT)をコントロールすることができる。

【0033】上記の仮焼及び焼成を行う手段は、特に限定されず、例えば、電気加熱炉、ガス加熱炉等の任意の手段を採用し得る。

【0034】次に、図面を参照しつつ、本発明を説明する。

【0035】図1は、本発明の熔融焼結法による製造方法で調製した本発明複合酸化物焼結体(後記表1、実施例1)を粉碎して得た粉末のX線回折パターン(a)と、加圧することなく固相焼結法により調製した比較用複合酸化物焼結体(後記表12、比較例1)を粉碎して得た粉末のX線回折パターン(b)を示す。図1より、両方の試料でパターンに明確な差異が無いことが判る。

【0036】図2は、実施例1の複合酸化物焼結体における加圧焼成時の加圧面(加圧軸に垂直な面)のX線回折パターン(a)と側面(加圧軸に平行な面)のX線回折パターン(b)、及び比較例1の複合酸化物焼結体における仮焼原料粉末の加圧成形時の加圧面のX線回折パターン(c)と側面のX線回折パターン(d)を示す。

【0037】図2より、次のことが判る。図2の各パターンに示されるように、実施例1において、加圧面では(00n)で指数付けされる回折ピークが非常に強く観察されたが、側面ではこれらのピークの回折強度は非常に小さくなった。一方、比較例1では加圧面と側面のX線回折パターンには大きな差はなく、又図1に示した粉末の回折パターンともほぼ一致した。このことは、比較例1の酸化物焼結体では結晶粒が配向化されておらず、それぞれの結晶粒の結晶軸がランダムな方向を向いているが、本発明の酸化物焼結体においては結晶粒のab面が加圧面に平行、即ち加圧軸に垂直になるように配向していることを示している。これは本発明の酸化物が層状の結晶構造を有するため、部分熔融状態からの再結晶化段階で加圧により、成長速度の速いab面が加圧面に平行になるよう結晶成長するためである。上記の結晶粒の高配向化は本発明の製造方法で作製された全ての実施例で観察された。

【0038】図3は、本発明の複合酸化物焼結体の層状の結晶構造を示す模式図である。

【0039】図4は、実施例1の複合酸化物焼結体の加圧面を走査型電子顕微鏡(倍率150倍)で撮影した図面に代わる写真を示す。図4より、本発明の複合酸化物焼結体の結晶粒が板状形状を有し、そのab面が加圧面に平行になるように配向した積層構造を有していることが判る。

【0040】図5は、実施例1及び比較例1の各焼結体の $100 \sim 700^\circ\text{C}$ におけるゼーベック係数(S)の温度依存性を示すグラフである。図5より、比較例1の焼結体に比して、実施例1の本発明焼結体ではゼーベック係数(S)が若干低くなったものの、 500°C 以上の高温では $90 \mu\text{V/K}$ 以上の高い値を有することが判る。

【0041】図6は、実施例1及び比較例1の各焼結体の直流四端子法により測定した電気伝導度(σ)の温度依存性を示すグラフである。図6より、比較例1の焼結体では電気伝導度が $5.0 \times 10^3 \text{ S/m}$ 程度であるのに比して、本発明の実施例1の焼結体では $2.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^4 \text{ S/m}$ 程度と4~6倍高い値であることが判る。この原因は本発明の製造方法により結晶粒が高配向化されたことにある。即ち、本発明の酸化物焼結体は、図2に示されるように、二次元的な層状構造を有するため、電気伝導度に異方性が生じ、ab面内の電気伝導度はc軸方向よりも高くなる。そのため、ab面が高配向化された本発明の酸化物焼結体では電気伝導度が高くなった。

【0042】図7は、実施例1及び参考例1の各焼結体について、ゼーベック係数(S)、電気伝導度(σ)及びレーザーフラッシュ法で測定した熱伝導率(κ)から、算出した性能指数Z($Z = S^2 \sigma / \kappa$)に温度(T)を乗じた値ZTの温度依存性を示すグラフである。このZT値は、一般に熱電変換材料の変換効率を評価するために用いられている指標である。図7より、実施例1の本発明焼結体は、比較例1の焼結体に比して、顕著に高いZT値を示すことが判る。

【0043】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより一層具体的に説明する。尚、各例における製造原料としては、下記に示すものを用いた。

【0044】Bi供給源：酸化ビスマス(Bi_2O_3)、
Sr供給源：炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、
Ca供給源：炭酸カルシウム(CaCO_3)、
Co供給源：酸化コバルト(Co_3O_4)、
Ba供給源：炭酸バリウム(BaCO_3)、
Pb供給源：酸化鉛(PbO)、
La供給源：酸化ランタン(La_2O_3)。

【0045】実施例1及び2

Bi: Sr: Co = 1.00: 1.00: 1.00となる様に、Bi供給源、Sr供給源及びCo供給源を十分に混合した後、アルミナルツボに入れ、電気炉を用いて、空气中で 800°C 、10時間焼成し、粉碎して、仮焼粉末を得た。この仮焼粉末を 1300 kg/cm^2 の圧力で、円板状に加圧成形した。この成形物を、一軸方向の加圧下に、空气中で 940°C 、30分間加熱して部分熔融させた。その後、炉内温度を 5°C/hr の冷却速度で 840°C まで降温し、そのまま 840°C で12時間焼成した。上記一軸方向の加圧の圧力は、 0.18 kg

／ cm^2 （実施例1）又は $150\text{ kg}/\text{cm}^2$ （実施例2）とした。

【0046】かくして、一般式 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_w$ （1）（式中、 $x=0$ を示す。）で表される本発明の複合酸化物焼結体を得た。

【0047】実施例3～13

焼成条件又は出発原料組成を、表1に示される様に変えた他は、実施例1と同様にして、一般式 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_w$ （1）（式中、 $x=0, 0.$

5、1.0又は1.5を示す。）で表される本発明の複合酸化物焼結体を得た。

【0048】下記表1に、実施例1～13の組成（一般式（1）における x の数値）、一軸方向の加圧の圧力、焼成条件（部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、 840°C での熱処理時間）、電気伝導度（ σ ）及び熱電変換効率の指標である ZT 値を示した。

【0049】

【表1】

実施例	組成 (x)	圧力 (kg/cm^2)	焼 成 条 件 (部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、 840°C での熱処理時間)	電気伝導度 (σ , 700°C , 10^4S/m)	ZT (700°C)
1	0	0.18	940°C , 30分, 5°C/hr , 12時間	3.0	0.40
2	0	150	940°C , 30分, 5°C/hr , 12時間	2.8	0.38
3	0	0.18	940°C , 60分, 1°C/hr , 0時間	2.7	0.35
4	0	150	940°C , 60分, 1°C/hr , 0時間	2.7	0.34
5	0	0.18	940°C , 5分, 10°C/hr , 6時間	2.7	0.33
6	0	150	940°C , 5分, 10°C/hr , 6時間	2.8	0.33
7	0	0.18	900°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.9	0.38
8	0	150	900°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.7	0.36
9	0	0.18	920°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	3.0	0.40
10	0	150	920°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.9	0.37
11	0.5	0.18	920°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.5	0.35
12	1.0	0.18	920°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.0	0.26
13	1.5	0.18	920°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.8	0.33

【0050】実施例14～16

焼成条件又は出発原料組成を、表2に示される様に変えた他は、実施例1と同様にして、一般式 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_w$ （2）（式中、 $x=0.5$ 、1.0又は1.5を示す。）で表される本発明の複合酸化物焼結体を得た。

【0051】下記表2に、実施例14～16の組成（一

般式（2）における x の数値）、一軸方向の加圧の圧力、焼成条件（部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、 840°C での熱処理時間）、電気伝導度（ σ ）及び熱電変換効率の指標である ZT 値を示した。

【0052】

【表2】

実施例	組成 (x)	圧力 (kg/cm^2)	焼 成 条 件 (部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、 840°C での熱処理時間)	電気伝導度 (σ , 700°C , 10^4S/m)	ZT (700°C)
14	0.5	0.18	920°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.7	0.32
15	1.0	0.18	920°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.5	0.23
16	1.5	0.18	920°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.8	0.30

【0053】実施例17～19

焼成条件又は出発原料組成を、表3に示される様に変えた他は、実施例1と同様にして、一般式 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Co}_2\text{O}_w$ （3）（式中、 $x=0.5$ 、1.0又は1.5を示す。）で表される本発明の複合酸化物焼結体を得た。

【0054】下記表3に、実施例17～19の組成（一

般式（3）における x の数値）、一軸方向の加圧の圧力、焼成条件（部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、 840°C での熱処理時間）、電気伝導度（ σ ）及び熱電変換効率の指標である ZT 値を示した。

【0055】

【表3】

実施例	組成 (x)	圧力 (kg/cm^2)	焼 成 条 件 (部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、 840°C での熱処理時間)	電気伝導度 (σ , 700°C , 10^4S/m)	ZT (700°C)
17	0.5	0.18	900°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.5	0.30
18	1.0	0.18	900°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.0	0.19
19	1.5	0.18	880°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.4	0.26

【0056】実施例20～25

50 焼成条件又は出発原料組成を、表4に示される様に変え

た他は、実施例1と同様にして、一般式 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_w$ (4) (式中、 $x=0.0, 0.5, 1.0$ 又は 1.5 を示す。) で表される本発明の複合酸化物焼結体を得た。

【0057】下記表4に、実施例20～25の組成(一般式(4)における x の数値)、一軸方向の加圧の圧

力、焼成条件(部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、 840°C での熱処理時間)、電気伝導度(σ)及び熱電変換効率の指標である ZT 値を示した。

【0058】

【表4】

実施例	組成 (x)	圧力 (kg/cm^2)	焼 成 条 件 (部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、 840°C での熱処理時間)	電気伝導度 ($\sigma, 700^\circ\text{C}$, 10^4S/m)	ZT (700°C)
20	0	0.18	940°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	3.0	0.40
21	0	0.18	920°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.8	0.38
22	0	0.18	900°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.8	0.38
23	0.5	0.18	900°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.6	0.37
24	1.0	0.18	940°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.4	0.28
25	1.5	0.18	940°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.8	0.35

【0059】実施例26～28

焼成条件又は出発原料組成を、表5に示される様に変えた他は、実施例1と同様にして、一般式 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Co}_2\text{O}_w$ (5) (式中、 $x=0.5, 1.0$ 又は 1.5 を示す。) で表される本発明の複合酸化物焼結体を得た。

一般式(5)における x の数値)、一軸方向の加圧の圧力、焼成条件(部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、 840°C での熱処理時間)、電気伝導度(σ)及び熱電変換効率の指標である ZT 値を示した。

【0061】

【表5】

実施例	組成 (x)	圧力 (kg/cm^2)	焼 成 条 件 (部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、 840°C での熱処理時間)	電気伝導度 ($\sigma, 700^\circ\text{C}$, 10^4S/m)	ZT (700°C)
26	0.5	0.18	900°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	3.0	0.35
27	1.0	0.18	900°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.5	0.23
28	1.5	0.18	880°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.8	0.30

【0062】実施例29～37

焼成条件又は出発原料組成を、表6に示される様に変えた他は、実施例1と同様にして、一般式 $\text{Bi}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Co}_2\text{O}_w$ (6) (式中、 $x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ 又は 2.0 を示す。) で表される本発明の複合酸化物焼結体を得た。

一般式(6)における x の数値)、一軸方向の加圧の圧力、焼成条件(部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、 840°C での熱処理時間)、電気伝導度(σ)及び熱電変換効率の指標である ZT 値を示した。

【0064】

【表6】

実施例	組成 (x)	圧力 (kg/cm^2)	焼 成 条 件 (部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、 840°C での熱処理時間)	電気伝導度 ($\sigma, 700^\circ\text{C}$, 10^4S/m)	ZT (700°C)
29	0	0.18	940°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.9	0.35
30	0	0.18	920°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.8	0.35
31	0	0.18	900°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	3.0	0.36
32	0.5	0.18	900°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.7	0.31
33	1.0	0.18	900°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.1	0.20
34	1.5	0.18	880°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.3	0.30
35	2.0	0.18	880°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.5	0.32
36	2.0	0.18	880°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.4	0.31
37	2.0	0.18	880°C , 30分, 5°C/hr , 6時間	2.7	0.33

【0065】実施例38～40

焼成条件又は出発原料組成を、表7に示される様に変えた他は、実施例1と同様にして、一般式 $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_w$ (7) (式中、 $y=0.1, 0.2$ 又は 0.5 を示す。) で表される本発明の複合酸

化物焼結体を得た。

【0066】下記表7に、実施例38～40の組成(一般式(7)における y の数値)、一軸方向の加圧の圧力、焼成条件(部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、 840°C での熱処理時間)、電気伝導度(σ)及び熱電変

換効率の指標であるZT値を示した。

【表7】

【0067】

表 7

実施例	組成 (y)	圧力 (kg/ cm ²)	焼成条件 (部分熔融温度、熔融時間、冷却 速度、840℃での熱処理時間)	電気伝導度 (σ , 700℃, 10 ⁴ S/m)	ZT (700℃)
38	0.1	0.18	920℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.9	0.35
39	0.2	0.18	920℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.5	0.32
40	0.5	0.18	900℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.2	0.30

10

【0068】実施例41～43

焼成条件又は出発原料組成を、表8に示される様に変えた他は、実施例1と同様にして、一般式 $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_w$ (8) (式中、 $y=0.1$ 、 0.2 又は 0.5 を示す。) で表される本発明の複合酸化物焼結体を得た。

【0069】下記表8に、実施例41～43の組成(一

般式(8)におけるyの数値)、一軸方向の加圧の圧力、焼成条件(部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、840℃での熱処理時間)、電気伝導度(σ)及び熱電変換効率の指標であるZT値を示した。

【0070】

【表8】

表 8

実施例	組成 (y)	圧力 (kg/ cm ²)	焼成条件 (部分熔融温度、熔融時間、冷却 速度、840℃での熱処理時間)	電気伝導度 (σ , 700℃, 10 ⁴ S/m)	ZT (700℃)
41	0.1	0.18	920℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.6	0.30
42	0.2	0.18	920℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.3	0.28
43	0.5	0.18	900℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.1	0.25

【0071】実施例44～46

焼成条件又は出発原料組成を、表9に示される様に変えた他は、実施例1と同様にして、一般式 $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_w$ (9) (式中、 $y=0.1$ 、 0.2 又は 0.5 を示す。) で表される本発明の複合酸化物焼結体を得た。

【0072】下記表9に、実施例44～46の組成(一

般式(9)におけるyの数値)、一軸方向の加圧の圧力、焼成条件(部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、840℃での熱処理時間)、電気伝導度(σ)及び熱電変換効率の指標であるZT値を示した。

【0073】

【表9】

表 9

実施例	組成 (y)	圧力 (kg/ cm ²)	焼成条件 (部分熔融温度、熔融時間、冷却 速度、840℃での熱処理時間)	電気伝導度 (σ , 700℃, 10 ⁴ S/m)	ZT (700℃)
44	0.1	0.18	920℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.5	0.27
45	0.2	0.18	920℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.1	0.26
46	0.5	0.18	900℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.4	0.28

【0074】実施例47～54

焼成条件又は出発原料組成を、表10に示される様に変えた他は、実施例1と同様にして、一般式 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-z}\text{La}_z\text{Co}_2\text{O}_w$ (10) (式中、 $z=0.1$ 、 0.2 又は 0.5 を示す。) で表される本発明の複合酸化物焼結体を得た。

【0075】下記表10に、実施例47～54の組成

(一般式(10)におけるzの数値)、一軸方向の加圧の圧力、焼成条件(部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、840℃での熱処理時間)、電気伝導度(σ)及び熱電変換効率の指標であるZT値を示した。

【0076】

【表10】

表 10

実施例	組成 (z)	圧力 (kg/ cm ²)	焼成条件 (部分熔融温度、熔融時間、冷却 速度、840℃での熱処理時間)	電気伝導度 (σ , 700℃, 10 ⁴ S/m)	Z T (700℃)
47	0.1	0.18	940℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.9	0.37
48	0.1	0.18	920℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.8	0.38
49	0.1	0.18	900℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	3.0	0.40
50	0.2	0.18	940℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.5	0.33
51	0.2	0.18	920℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.6	0.35
52	0.2	0.18	900℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.6	0.35
53	0.5	0.18	920℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.1	0.25
54	0.5	0.18	900℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.2	0.28

10

【0077】実施例55～62

焼成条件又は出発原料組成を、表11に示される様に変えた他は、実施例1と同様にして、一般式 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-z}\text{La}_z\text{Co}_2\text{O}_w$ (11) (式中、 $z=0, 1, 0.2$ 又は 0.5 を示す。)で表される本発明の複合酸化物焼結体を得た。

【0078】下記表11に、実施例55～62の組成

表 11

実施例	組成 (z)	圧力 (kg/ cm ²)	焼成条件 (部分熔融温度、熔融時間、冷却 速度、840℃での熱処理時間)	電気伝導度 (σ , 700℃, 10 ⁴ S/m)	Z T (700℃)
55	0.1	0.18	940℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.7	0.34
56	0.1	0.18	920℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.8	0.36
57	0.1	0.18	900℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	3.0	0.36
58	0.2	0.18	940℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.5	0.30
59	0.2	0.18	920℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.6	0.32
60	0.2	0.18	900℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.5	0.31
61	0.5	0.18	920℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.2	0.24
62	0.5	0.18	900℃, 30分, 5℃/hr, 6時間	2.4	0.26

【0080】比較例1及び2

1999年3月28日(社)応用物理学会発行、第46回応用物理学関係連合講演会講演予稿集第223頁に記載された複合酸化物焼結体を、次のようにして、調製した。

【0081】即ち、 $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Co}=1.00:1.00:1.00$ となる様に、Bi供給源、Sr供給源及びCo供給源を十分に混合した後、アルミナルツボに入れ、電気炉を用いて、空气中で800℃、10時間焼成し、粉碎して、仮焼粉末を得た。この仮焼粉末を1300kg/cm²の圧力で、円板状に加圧成形した。この

(一般式(11)におけるzの数値)、一軸方向の加圧の圧力、焼成条件(部分熔融温度、熔融時間、冷却速度、840℃での熱処理時間)、電気伝導度(σ)及び熱電変換効率の指標であるZT値を示した。

【0079】

【表11】

成形物を、加圧することなく(大気圧下に)、空气中で840℃、60時間焼成した。

【0082】かくして、式 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_w$ 又は式 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_w$ で表される比較用の複合酸化物焼結体を得た。

【0083】下記表12に、比較例1及び2の組成、焼成条件(温度、時間)、電気伝導度(σ)及び熱電変換効率の指標であるZT値を示した。

【0084】

【表12】

表 12

比較例	組 成	焼成条件 (温度、時間)	電気伝導度 (σ , 700℃, 10 ⁴ S/m)	Z T (700℃)
1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_w$	840℃, 60時間	0.50	0.13
2	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_w$	840℃, 60時間	0.10	0.001

【0085】上記各実施例に示される通り、得られた本発明の各複合酸化物焼結体の電気伝導度(σ)は、全ての実施例で $2.0 \times 10^4 \text{ S/m}$ を超える高い値であった。

【0086】また、各実施例の本発明焼結体の700℃におけるZTは、0.19～0.40であり、比較例1の比較用焼結体に比して、顕著に高い熱電変換効率を示した。この本発明焼結体の熱電変換効率は、従来の金属

間化合物を含む全ての熱電変換材料と比しても高い値である。

【0087】

【発明の効果】本発明によれば、前記一般式(1)～(11)で表される組成を有し、層状の結晶構造を有し、且つ $2.0 \times 10^4 \text{ S/m}$ 以上の高い電気伝導度を有する新規な複合酸化物焼結体が提供されるという顕著な効果が奏される。かかる本発明の複合酸化物焼結体

は、十分に高い熱電変換効率を有し、しかも毒性が少なく構成元素の存在量も高く、熱電変換材料として極めて好適なものである。

【0088】従って、本発明の複合酸化物焼結体によれば、従来の金属間化合物材料では不可能であった、高温での熱電変換材料としての応用も可能である。依って、本発明の複合酸化物焼結体材料を熱電発電システム中に組み込むことにより、これまで大気中に廃棄されていた熱エネルギーを有効に利用することが可能になると期待される。

【図面の簡単な説明】

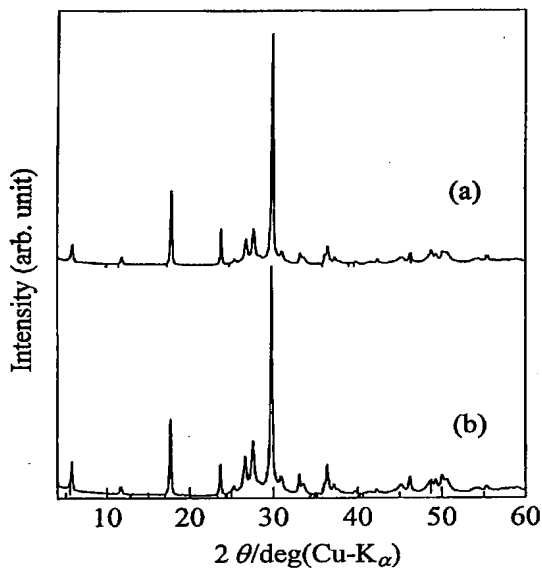
【図1】図1は、実施例1の複合酸化物焼結体の粉末X線回折パターン(a)と、比較例1の複合酸化物焼結体の粉末X線回折パターン(b)を示すものである。

【図2】図2は、実施例1の複合酸化物焼結体における加圧焼成時の加圧面のX線回折パターン(a)と側面のX線回折パターン(b)、及び比較例1の複合酸化物焼結体における仮焼原料粉末の加圧成形時の加圧面のX線回折パターン(c)と側面のX線回折パターン(d)を示すものである。

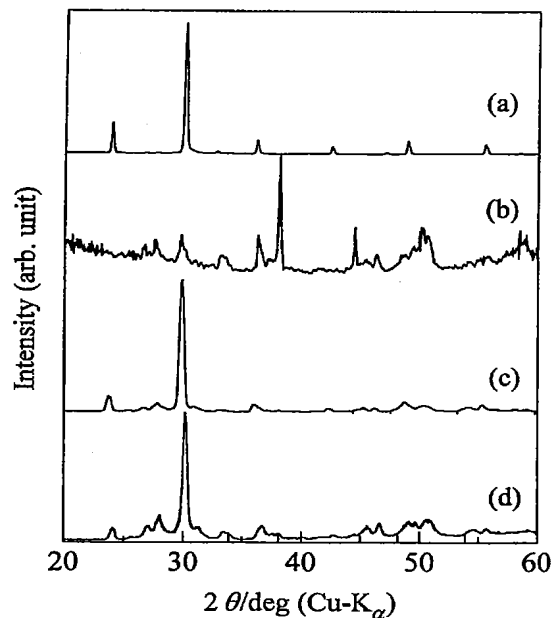
【図3】図3は、本発明の複合酸化物焼結体の層状の結晶構造を示す模式図である。

【図4】図4は、実施例1の複合酸化物焼結体の加圧面を走査型電子顕微鏡(倍率150倍)で撮影した図面に代わる写真を示すものである。

【図1】



【図2】



【図5】図5は、実施例1及び比較例1の各複合酸化物焼結体の100～700℃におけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフである。

【図6】図6は、実施例1及び比較例1の各複合酸化物焼結体の直流四端子法により測定した電気伝導度の温度依存性を示すグラフである。

【図7】図7は、実施例1及び比較例1の各複合酸化物焼結体のZT値の温度依存性を示すグラフである。

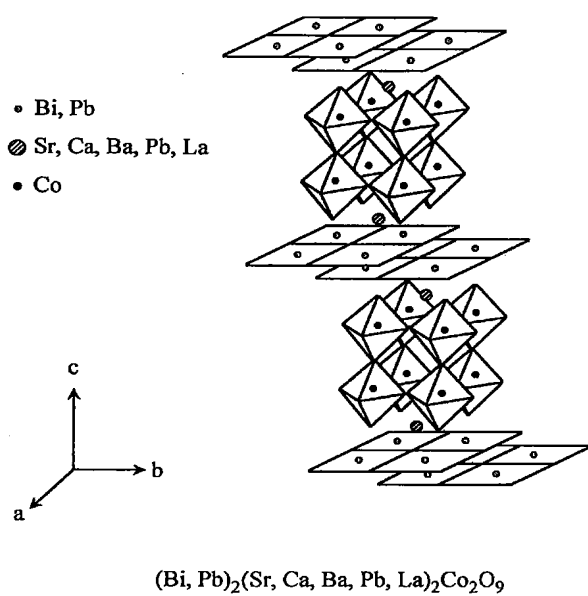
【要約】

10 【課題】十分に高い熱電変換効率を有し、しかも毒性が少なく構成元素の存在量が高く、熱電変換材料として好適な新規複合酸化物焼結体を提供すること。

【解決手段】以下の各一般式 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_w$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_w$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Co}_2\text{O}_w$ 、 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_w$ 、 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Co}_2\text{O}_w$ 、 $\text{Bi}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Co}_2\text{O}_w$ 、 $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_w$ 、 $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_w$ 、 $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_w$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-z}\text{La}_z\text{Co}_2\text{O}_w$ 又は $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-z}\text{La}_z\text{Co}_2\text{O}_w$ (各式中、 $0.0 \leq x \leq 2.0$ 、 $0.0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.0 < z \leq 0.5$ 、を示す。) で表される組成を有し、層状の結晶構造を有し、且つ $1.0 \times 10^4 \text{ S/m}$ 以上の電気伝導度を有することを特徴とする複合酸化物焼結体、その製造方法及びその用途。

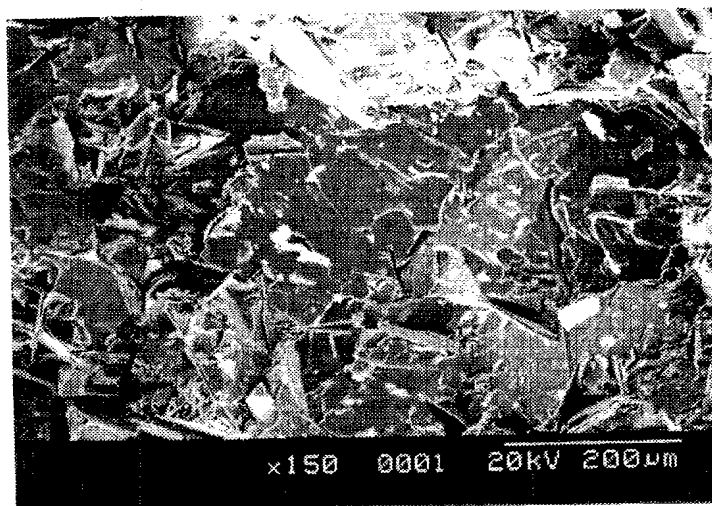
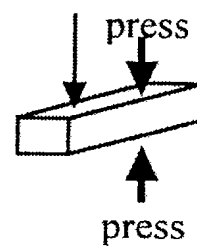
20

【図3】

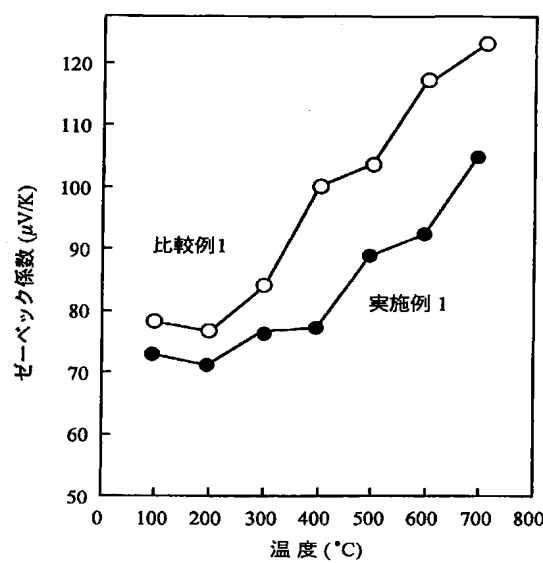


【図4】

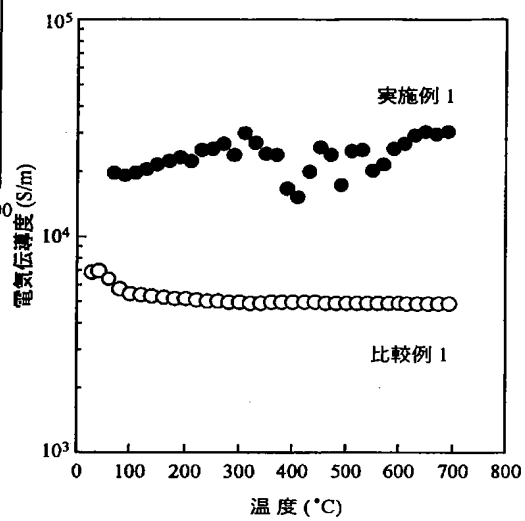
加圧面



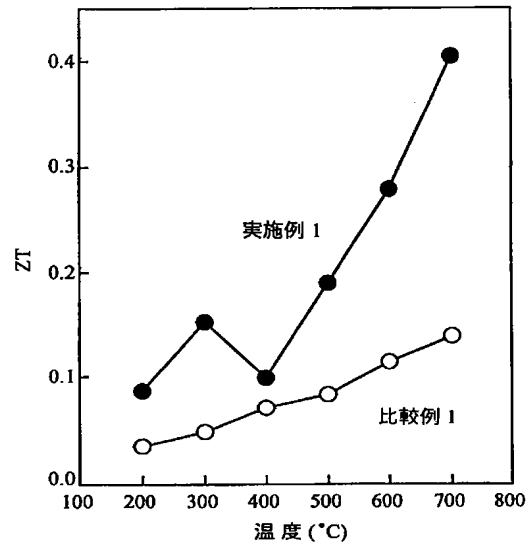
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭64-17314 (J P, A)
 特開 昭64-17316 (J P, A)
 特開 平2-277275 (J P, A)
 特開 平9-260729 (J P, A)
 特開 平10-139543 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

C04B 35/00
 C04B 35/64
 H01L 35/14 - 35/18